



## PERFILES VERTICALES DE METALES EN SEDIMENTOS DEL RIO URUGUAY, ARGENTINA

*Leandro Tatone<sup>1,2</sup>, Claudio Bilos<sup>1</sup>, Carlos Skorupka<sup>1</sup>, y Juan Carlos Colombo<sup>1,3</sup>*

1 Laboratorio de Química Ambiental y Biogeoquímica, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Universidad Nacional de La Plata, Av. Calchaqui km 23500, 1888 Florencio Varela, Buenos Aires, Argentina

2 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, CP C1033AA Ciudad de Buenos Aires, Argentina

3 Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Provincia de Buenos Aires, Calle 10 y 526, 1900 La Plata, Argentina

**PALABRAS CLAVE:** Metales, testigo de sedimento, Río Uruguay

### RESUMEN

Con el objeto de determinar la deposición histórica de metales en la Laguna Inés, se colectó un testigo de sedimento en septiembre de 2011. El testigo fue subdividido cada 5-10 cm y analizado para el contenido de carbono orgánico total (COT), la composición granulométrica y el contenido de metales por espectrometría de absorción atómica. La longitud total del testigo (110 cm) representa un período de acumulación de ~160 años de acuerdo a las tasas de sedimentación del área. El testigo presenta una textura variable en profundidad con predominancia de limos en los primeros 30 cm, una fuerte discontinuidad arenosa entre 30 y 60 cm y predominancia de arcillas debajo de los 60 cm y una disminución del COT en profundidad reflejando la degradación de la materia orgánica. Las concentraciones medias de metales en los testigos presentan una gran variabilidad y son generalmente inferiores a los valores guías de calidad de sedimentos. Los perfiles de metales en peso seco están fuertemente influenciados por la composición granulométrica mostrando concentraciones relativamente homogéneas en los sectores superior e inferior donde predominan los materiales finos y una fuerte reducción en el estrato arenoso intermedio. Para compensar la variabilidad relacionada con los cambios texturales y el contenido de COT, y evaluar con más detalle los perfiles, las concentraciones de los metales fueron normalizadas por el contenido de finos, arcilla y el carbono. Las concentraciones normalizadas muestran patrones variables según el factor de normalización elegido reflejando la heterogeneidad en la composición granulométrica y el contenido de COT a lo largo del perfil.

### INTRODUCCION

El Río Uruguay con un largo de 1770 km y un caudal medio de 4600 m<sup>3</sup>/seg transporta ~11x10<sup>6</sup> t/año de material particulado en suspensión (1). La planicie de inundación incluye algunas bahías costeras como las ubicadas cerca de Gualeguaychú, que son humedales someros (<1-3 m) y turbios que actúan como verdaderas trampas de sedimentos finos. En particular, la Laguna Inés incluida en el Área natural protegida "Isla Banco de la Inés", es un ambiente semi-cerrado conectado al Río Uruguay sólo por dos arroyos (Figura 1). El objetivo de este trabajo es estudiar la distribución vertical de metales en sedimentos de este ambiente alejado de grandes centros urbanos.



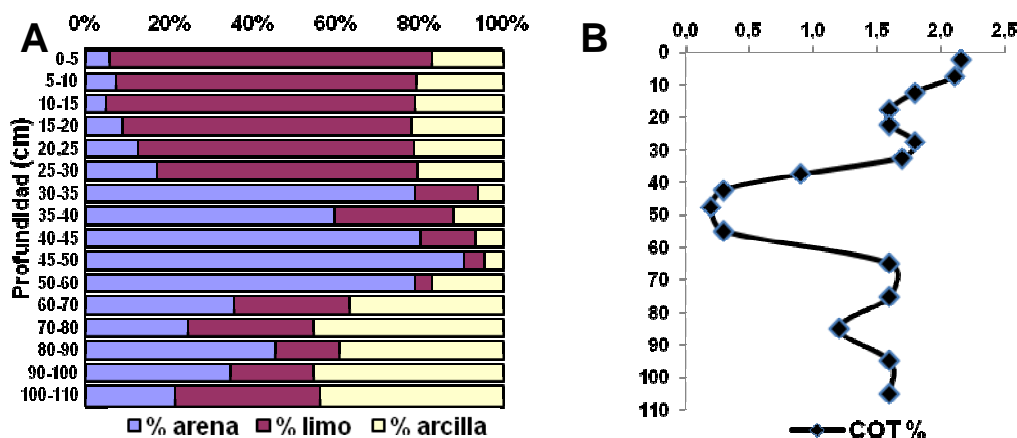
Figura 1. Sitio de muestreo en el río Uruguay.

## MATERIALES Y METODOS

El testigo de sedimento se colectó mediante un cilindro de PVC de 200 x 6 cm en septiembre del 2011. El testigo fue subdividido cada 5-10 cm y analizado para el contenido de carbono orgánico total (COT), la composición granulométrica y el contenido de metales por espectrometría de absorción atómica previa digestión con *aqua regia* y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2). El sistema de control de calidad incluyó la realización de blancos, duplicados y análisis de material de referencia certificado.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La longitud total del testigo (110 cm) representa un período de acumulación de ~160 años de acuerdo a las tasas de sedimentación del área (trampas de sedimento: 0,66 cm/año). Se observan texturas variables en profundidad con predominancia de limos en los primeros 30 cm (62-77%), una fuerte discontinuidad arenosa entre 30 y 60 cm (60-91%) y predominancia de arcillas debajo de los 60 cm (37-46%; Figura 2A). El COT decrece en profundidad (2,1 a 1,6%) reflejando la degradación de la materia orgánica con mínimos en el estrato arenoso (0,2-0,3%; Figura 2B).





**Figura 2.** Composición granulométrica (A) y contenido de COT del testigo (B).

Las concentraciones medias de metales en el testigo (Fe:  $34336 \pm 9216$  > Mn:  $510 \pm 287$  > Zn:  $73,3 \pm 21,2$  > Cu:  $49,4 \pm 20,7$  > Cr:  $15,6 \pm 6,5$  > Ni:  $12,3 \pm 4,4$  > Pb:  $8,4 \pm 4,8$   $\mu\text{g/g}$ ) presentan una gran variabilidad (27-57%, para Fe y Pb respectivamente) y son generalmente inferiores a los valores guías canadienses de calidad de sedimentos para la protección de la biota acuática (3). Sólo el Cu, supera el valor guía (SQG:  $35,7$   $\mu\text{g/g}$ ). Los perfiles de metales en peso seco están fuertemente influenciados por la composición granulométrica mostrando concentraciones relativamente homogéneas en los sectores superior e inferior donde predominan los materiales finos y una fuerte reducción en el estrato arenoso intermedio (Figura 3).

Con el objeto de evaluar la relevancia de los aportes antrópicos de metales, en una primera instancia se compararon las concentraciones en el sector superior (0-30 cm) e inferior (60-110 cm) del testigo evitando el estrato arenoso (Figura 3). No se observan diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) para la mayoría de los metales, exceptuando el Mn con valores más elevados en superficie reflejando su preservación/precipitación como óxidos, y el Ni con valores más elevados en profundidad donde predominan las arcillas. Esto sugiere que no existen aportes recientes de metales significativos, y que las concentraciones uniformemente elevadas del Cu, que es el único que supera los valores guía, podrían imputarse a su abundancia natural.

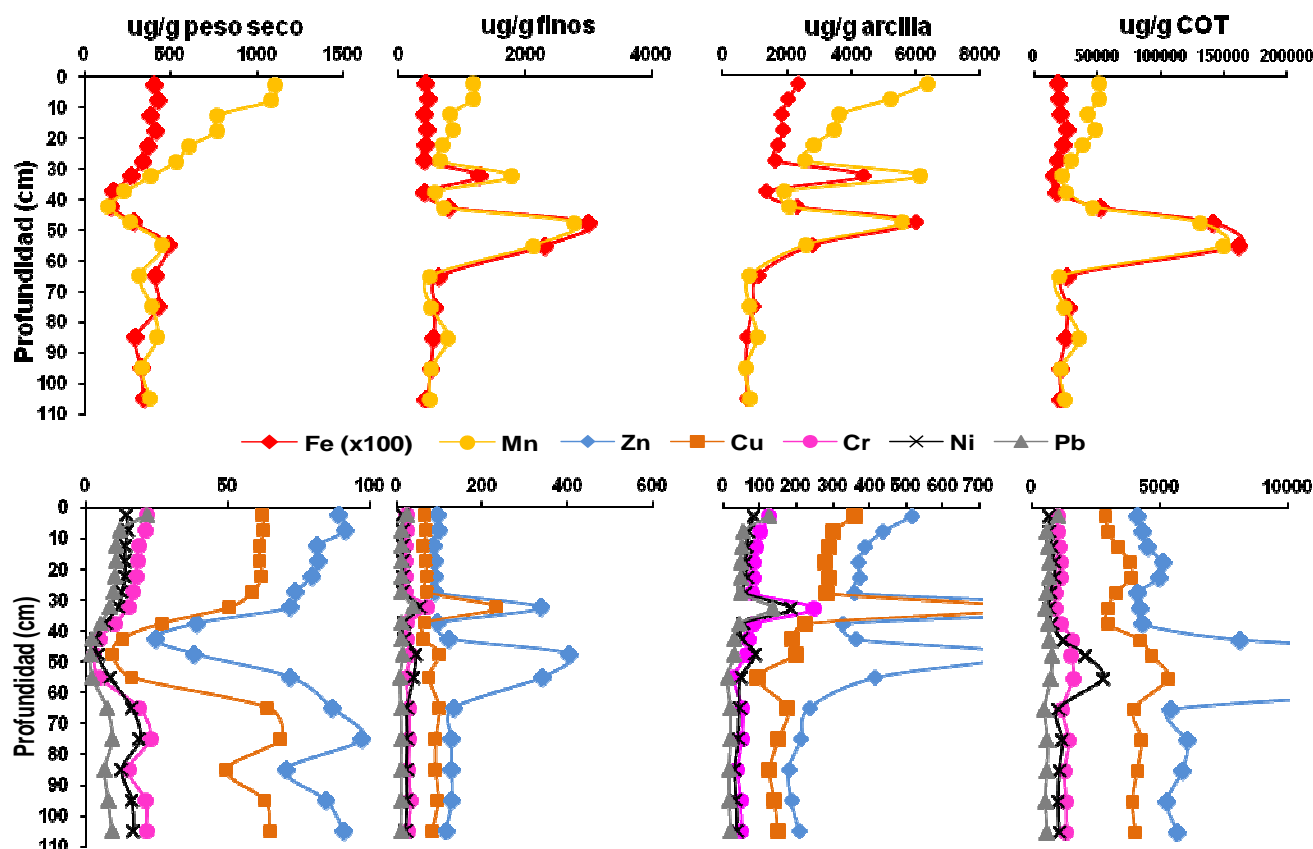
Para compensar la variabilidad relacionada con los cambios texturales y el contenido de COT, y evaluar con más detalle los perfiles, las concentraciones de los metales fueron normalizadas por el contenido de finos, arcilla y el carbono. Asimismo, con el objeto de estimar el impacto antrópico, se calcularon los *factores de enriquecimiento* (FE) normalizados por el Fe respecto de la corteza superior (4).

Las concentraciones normalizadas muestran patrones variables según el factor de normalización elegido reflejando la heterogeneidad en la composición granulométrica y el contenido de COT a lo largo del perfil. Las concentraciones normalizadas en el estrato intermedio presentan valores artificialmente muy elevados, debido a los bajos contenidos de limos, arcillas y de carbono orgánico. Las normalizaciones por arcilla indican concentraciones significativamente más elevadas en la superficie para todos los metales ( $p < 0,05$ ), mientras que las normalizaciones por finos y por COT presentan un patrón opuesto con concentraciones más elevadas en profundidad para la mayoría de ellos (Zn, Cu, Cr y Ni). El único metal que presenta concentraciones normalizadas más elevadas en los primeros 30 cm es el Mn, confirmando la tendencia observada para las concentraciones totales y el rol dominante de las condiciones redox en la distribución vertical de este metal (disolución en profundidad-difusión-precipitación en superficie). Los FE calculados son bajos (0,43-3,72 para el Cr y Cu respectivamente) indicando fuentes naturales predominantes, observándose diferencias significativas para Mn (enriquecimiento en superficie) y Ni (enriquecimiento en profundidad).

Con el objeto de identificar tendencias en tiempos recientes se verificó el ajuste lineal entre la concentración de metales y la profundidad analizando los sedimentos de los primeros 30 cm que representan los últimos 40 años de deposición. Los perfiles verticales de las concentraciones totales y normalizadas por %arcilla de Mn, Zn, Cr y Ni muestran una



tendencia creciente significativa hacia la superficie ( $p < 0,05$ ), lo que podría interpretarse como un incremento de los aportes en tiempos recientes (Figura 3). Sin embargo, al normalizar las concentraciones por finos y COT, las tendencias no se mantienen para el Zn, Cr y Ni que muestran una distribución más homogénea y sugiere que el perfil está controlado por factores texturales y de contenido orgánico más que por los aportes antrópicos. Solo el Mn continúa con la tendencia creciente corroborando la relevancia de los procesos diagenéticos como control de este metal.



**Figura 3.** Perfiles verticales de la concentración de metales ( $\mu\text{g/g}$ ) en los sedimentos expresados como peso seco y normalizados por finos, arcillas y carbono orgánico.

## CONCLUSIONES

La distribución vertical de metales en sedimentos de sitios con poco impacto antrópico es controlada por factores texturales (Fe, Zn, Cu, Cr, Ni y Pb) y por procesos diagenéticos relacionados con la degradación de la materia orgánica y los gradientes redox generados (Mn). En ausencia de aportes antrópicos significativos las normalizaciones aplicadas para compensar la variabilidad relacionada con los cambios texturales y el contenido de COT, deben ser interpretadas con cautela, debido a que pueden generarse artificialmente patrones contrastantes según el factor de normalización elegido.



---

## REFERENCIAS

- (1) Degens ET, S Kempe, JE Richey (eds), 1991. *Biogeochemistry of Major World Rivers*. John Wiley, Chichester, 1991. 356 pp. (ISBN 0-471-92676-0)
- (2) Hseu ZY, ZS Chen, CC Tsui, CC Tsai, CC Tsai, SF Cheng, CL Liu, HT Lin, 2002. *Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils*. Water, Air, and Soil Pollution 141, 189-205.
- (3) CCME, 2001. *Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables*. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg.
- (4) Wedepohl KH, 1995. *The composition of the continental crust*. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217-1232.